

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039891 A1

BEST AVAILABLE COPY

(51) 国際特許分類: C08L 101/00,
C08K 9/02, B32B 27/18, G02B 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013827

(22) 国際出願日: 2003年10月29日 (29.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-314199
2002年10月29日 (29.10.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410
東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

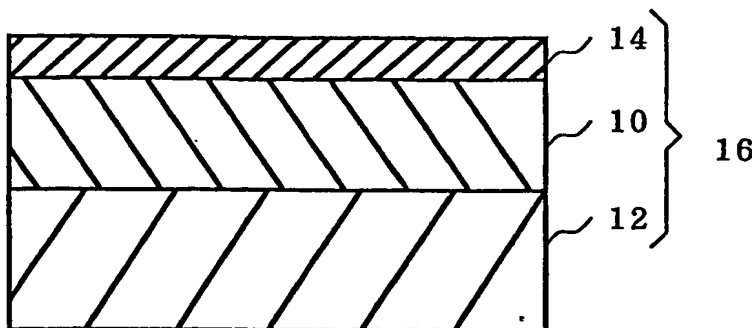
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本田 美和
(HONDA, Miwa) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区
築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo
(JP). 下村 宏臣 (SHIMOMURA, Hiroomi) [JP/JP]; 〒
104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号
JSR株式会社内 Tokyo (JP). 山村 哲也 (YAMA-
MURA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
杉山 直樹 (SUGIYAMA, Naoki) [JP/JP]; 〒104-8410
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式
会社内 Tokyo (JP). 江利山 祐一 (ERIYAMA, Yuichi)
[JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番
10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 田辺 隆喜
(TANABE, Takayoshi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央
区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo
(JP).(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihel); 〒101-0041 東
京都千代田区神田須田町一丁目2番芝信神田ビ
ル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURING COMPOSITION AND ANTIREFLECTIVE MULTILAYER BODY USING SAME

(54) 発明の名称: 硬化性組成物及びそれを用いた反射防止用積層体



strate layer (12). The antireflective multilayer body shows excellent antireflection effect in the fields where an antireflection film is used.

(57) Abstract: A curing composition contains
(1) 100 parts by weight of titanium oxide parti-
cles coated with an oxide of one or more metal
elements selected from the group consisting of
silicon, aluminum, titanium, zirconium, tin, an-
timony, and zinc; (2) 1-150 parts by weight of
a curing compound; and (3) 0.1-100 parts by
weight of a curing catalyst. An antireflective
multilayer body (16) comprises a high-refrac-
tion-index film (10) which is formed by curing
the curing composition and has a refraction in-
dex of 1.60 or higher and a low-refraction-in-
dex film (14) having a lower refraction index
than the film (10) sequentially formed on a sub-(57) 要約: (1) ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アンチモン及び亜鉛からなる群から選択
される一以上の金属元素の酸化物で被覆された酸化チタン粒子100重量部と、(2) 硬化性化合物1~150重
量部と、(3) 硬化触媒0.1~100重量部とを含有する硬化性組成物。基材層(12)上に、この硬化性組成
物を硬化させてなる屈折率が1.60以上の高屈折率膜(10)と、これより低屈折率の低屈折率膜(14)とを
順次を含む反射防止用積層体(16)は、反射防止膜の利用分野において、優れた反射防止効果を示す。

WO 2004/039891 A1

明 細 書

硬化性組成物及びそれを用いた反射防止用積層体

5 技術分野

本発明は、硬化性組成物及びそれを用いた反射防止用積層体に関する。より詳細には、屈折率が1.60以上で、耐光性に優れた硬化膜が得られる硬化性組成物及びそれを用いた反射防止性に優れた反射防止用積層体に関する。

10 背景技術

反射防止膜の形成材料として、例えば、熱硬化型ポリシロキサン組成物が知られている（例えば、特開昭61-247743号公報、特開平6-25599号公報、特開平7-331115号公報、特開平10-232301号公報参照。）。

- 15 しかし、熱硬化型ポリシロキサン組成物から得られる反射防止膜は、高温で、長時間にわたって加熱処理をする必要があるため、生産性が低く、また、適用基材の種類が限定されるという問題が見られた。また、熱硬化型ポリシロキサン組成物は、保存安定性に乏しいため、一般的に主剤と硬化性化合物とが分離した二液性タイプとしてあり、取り扱いが煩雑であるという問題が見られた。

- 20 そこで、基材上に、微粒子を高屈折率バインダー樹脂中に極在化させた高屈折率膜（屈折率＝1.6以上）と、フッ素系共重合体からなる低屈折率膜（屈折率＝1.6未満）とを順次に積層した光学機能性フィルムが提案されている（例えば、特開平8-94806号公報参照。）。

- より具体的には、高屈折率膜を形成するのに、200nm以下の金属酸化物粒子等の微粒子層を工程紙上に予め形成しておき、それを基材上の高屈折率バインダー樹脂に対して圧接することにより、高屈折率バインダー樹脂中に微粒子層を埋設して、極在化させている。
- 25

- また、低屈折率膜については、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなる、フッ素含有割合が60～70重量%のフッ素含有共重合体100重量部と、
- 30

エチレン性不飽和基を有する重合性化合物 30～150 重量部と、これらの合計量を 100 重量部としたときに、0.5～10 重量部の重合開始剤とからなる樹脂組成物を硬化して、膜厚 200 nm 以下の薄膜としている。

しかし、この光学機能性フィルムは、低屈折率材料において重合開始剤を用いているため、硬化反応が周囲に存在する酸素（空気）の影響を受け易く、結果として硬化不良が生じ易いという問題点が見られた。

また、高屈折率膜に関しても、製造工程が複雑であり、結果として安定した光学機能性フィルムを作成することが困難であった。

さらに、高屈折率材料において、使用する化合物の種類や硬化性化合物の種類が適当でないために、高屈折率材料の保存安定性が乏しいという問題点が見られた。

さらに、この光学機能性フィルムは、低屈折率膜と高屈折率膜との相性が良好でないため、反射防止性が不十分であり、また、容易に界面で剥離するという問題点が見られた。

一方、金属酸化物粒子として、酸化ジルコニウムを用いて、1.7 程度の屈折率を有し、保存安定性を改良した反射防止膜用高屈折率材料が開示されている（例えば、特開 2000-186216 号公報参照。）。

上記の光学機能性フィルム及び反射防止膜用高屈折率材料には、さらに屈折率を増大させるため、屈折率の高い金属酸化物粒子である酸化チタン粒子を用いることが示唆されている。

しかし、酸化チタン粒子は、一般に光触媒能を有するため、このような金属酸化物粒子を含有する反射防止膜は、その耐光性が低下するという欠点があった。

そこで、このような欠点を解決した、酸化チタン粒子を含む、耐光性に優れた反射防止膜用高屈折率材料の開発が要望されていた。

本発明は、屈折率が高く、耐光性に優れた硬化膜が得られる硬化性組成物、及びそれを用いた優れた反射防止性を有する反射防止用積層体を提供することを目的とする。

本発明の発明者らは鋭意検討した結果、（１）ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アンチモン及び亜鉛からなる群から選択される一以上の金属元素の酸化物で被覆された酸化チタン粒子（以下、「被覆酸化チタン粒子」と

いう。)と、(2)硬化性化合物と、(3)硬化触媒とを、所定の範囲内の添加量で混合した硬化性組成物を、又は、さらに(4)水酸基含有化合物を所定の範囲内の添加量で混合した硬化性組成物を、高屈折率材料として用いることにより、上述した問題を解決できることを見出した。

5

発明の開示

本発明の第1の態様によれば、(1)被覆酸化チタン粒子100重量部と、(2)硬化性化合物1～300重量部と、(3)硬化触媒0.1～30重量部とを含有する硬化性組成物が提供される。この硬化性組成物は、好ましくは、

10 (4)水酸基含有化合物1～150重量部を含有する。

(1)被覆酸化チタン粒子を用いることにより、比較的少量の添加で硬化膜の屈折率を1.60以上に調節することができる。この被覆酸化チタン粒子は、透明性が高い(着色性が少ない)という利点がある。

15

また、このように硬化性組成物を構成することにより、屈折率が1.60以上で、耐光性に優れた硬化膜(高屈折率膜)を得ることができる。このような硬化性組成物から形成された高屈折率膜は、低屈折率膜との相性が良好であり、反射防止性や密着性に優れる。

20

また、本発明の硬化性組成物において、(2)硬化性化合物がメラミン化合物であり、(3)硬化触媒が芳香族スルホン酸又は芳香族スルホン酸塩であり、(4)水酸基含有化合物がポリビニルブチラール樹脂であることが好ましい。

(2)硬化性化合物として、メラミン化合物を用いることにより、硬化性組成物の保存安定性を向上させることができる。また、比較的低温、例えば、200℃以下での短時間硬化が可能となる。

25

また、(4)水酸基含有化合物として、ポリビニルブチラール樹脂を用いることにより、硬化性組成物を調製する際に、被覆酸化チタン粒子の均一分散が容易となる。また、得られた高屈折率膜の、基材層及び低屈折率膜に対する密着性や機械的特性を向上させることができる。

また、この硬化性組成物は、好ましくは、有機溶媒をさらに100～10000重量部を含有する。

30

本発明の第2の態様によれば、上記の硬化性組成物を硬化させてなる屈折率が

1. 60以上の硬化膜を有する反射防止膜積層体が提供される。

本発明の第3の態様によれば、基材層と、上記の硬化膜（高屈折率膜）と、これより低屈折率の硬化膜（低屈折率膜）とを有する反射防止用積層体が提供される。

- 5 このような高屈折率膜を含むことにより、低屈折率膜と組み合わせた場合に、優れた反射防止性、例えば、1%以下の反射率を得ることができる。この高屈折率膜は、低屈折率膜との相性が良好であり、密着性及び耐光性に優れる。

また、本発明の反射防止用積層体では、高屈折率膜上に、含フッ素重合体を含む低屈折率材料を硬化してなる低屈折率膜を設け、かつ、低屈折率膜の屈折率を1.60未満とすることが好ましい。

このようにすると、高屈折率膜と低屈折率膜との密着性がより良好となり、より優れた反射防止性、例えば、1%以下の反射率を得ることができる。

- ここで、好ましい含フッ素重合体の一例としては、（A）水酸基を有する含フッ素重合体と、（B）水酸基と反応し得る官能基を有する硬化性化合物と、
15 （C）硬化触媒とを含む組成物の硬化体が挙げられる。

また、本発明の反射防止用積層体では、高屈折率膜と低屈折率膜とが、同種の硬化性化合物により硬化してなるものであることが好ましい。即ち、高屈折率材料と低屈折率材料とに、同種の硬化性化合物を含有することが好ましい。

- このようにすると、高屈折率膜と低屈折率膜との相性がより良好となり、より
20 優れた反射防止性や密着性を得ることができる。

ここで、同種の硬化性化合物としては、ヒドロキシアルキル化アミノ基含有メラミン化合物やアルコキシアルキル化アミノ基含有メラミン化合物等のメラミン化合物が挙げられる。

基材層の形状は、通常、フィルム状、板状又はレンズ形状である。

- 25 本発明の硬化性組成物によれば、屈折率が高く、耐光性に優れた硬化膜が得られる。また、本発明の反射防止用積層体によれば、優れた反射防止性が得られる。さらに、本発明の硬化膜からなる高屈折率層と、特定の低屈折率層とを組み合わせた本発明の反射防止用積層体によれば、より優れた反射防止性が得られ、例えば、1.0%以下の反射率を得ることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施形態による反射防止用積層体の断面図である。

図 2 は、本発明の他の実施形態による反射防止用積層体の断面図である。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明の硬化性組成物に関する実施の形態（第 1 の実施形態）及び反射防止用積層体に関する実施の形態（第 2 及び第 3 の実施形態）を具体的に説明する。

〔第 1 の実施形態〕

- 本発明の硬化性組成物は、（1）被覆酸化チタン粒子 100 重量部と、（2）
10 硬化性化合物 1～300 重量部と、（3）硬化触媒 0.1～30 重量部とを含有する。

（1）被覆酸化チタン粒子

- 被覆酸化チタン粒子とは、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アンチモン及び亜鉛からなる群から選択される一以上の金属元素の酸化物で
15 被覆された酸化チタン粒子である。ここで酸化チタン粒子の被覆方法は、特に限定されるものではないが、例えば、「酸化チタン 物性と応用技術」（清野 学著）技報堂出版 p. 28～31（1991）に記載されている方法により、酸化チタン粒子を所定の金属塩の水溶液中で処理することにより金属水酸化物で被覆した後、焼成する方法等が挙げられる。この場合、金属水酸化物の大半は焼成により金属酸化物となる。このため、本願発明において、被覆酸化チタン粒子とは、
20 被覆部分を形成する金属酸化物中に金属水酸化物が残存している態様をも含む概念である。

- また、被覆とは、必ずしも酸化チタン粒子の表面全体が金属酸化物によって覆われている態様に限定されるものではなく、緻密なあるいは多孔質であってよい。
25 また、被覆酸化チタン粒子は、酸化チタン粒子と明確に分離した被覆層を有する粒子に限定されるものではなく、前記の金属酸化物又は金属水酸化物が主に粒子の外殻付近に存在しており被覆層と酸化チタン粒子が明確に分離した層を形成していない粒子をも含まれる。

- 被覆は、上記の金属元素の酸化物うち、2 種以上の金属元素の酸化物で行うことが
30 とができる。この場合、各金属酸化物による被覆がそれぞれ被覆層を形成してい

てもよいし、2種以上の金属元素の酸化物が共沈して一つの被覆層を形成していても良い。

前記金属酸化物がジルコニアを含むものであると、少ない粒子添加量で高い屈折率が得られるため、硬化膜の透明性を損なうことなく、高屈折率の硬化膜を得ることができる点で好ましい。

被覆酸化チタン粒子の数平均粒子径（凝集している場合には、一次粒子径）は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。数平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ を超えると、被覆酸化チタン粒子を均一に分散させることが困難となる場合がある。また、被覆酸化チタン粒子が沈降し易くなり、保存安定性に欠ける場合がある。さらには、得られる硬化膜の透明性が低下したり、濁度（Haze値）が上昇する場合がある。数平均粒子径は、 $0.01\sim 0.08\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.02\sim 0.05\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

このような被覆酸化チタン粒子を用いることにより、酸化チタンの光触媒活性を抑制することができ、硬化物の分解を抑止することができる。その結果、高屈折率で、耐光性に優れた硬化膜を得ることができる。

（2）硬化性化合物

硬化性化合物としては、メラミン化合物、尿素化合物、グアナミン化合物、フェノール化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、多塩基酸等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

これらのうち、保存安定性に比較的優れ、比較的低温での硬化が可能な点から、分子内にメチロール基及びアルコキシ化メチル基又はいずれか一方を2個以上有するメラミン化合物が最も好ましい。また、これらのメラミン化合物のうちでも、ヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン化合物、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン化合物、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン化合物、メチルエーテル化メチロールメラミン化合物、ブチルエーテル化メチロールメラミン化合物等のメチル化メラミン化合物がより好ましい。

硬化性化合物の添加量は、被覆酸化チタン粒子100重量部に対して、1～300重量部、好ましくは10～250重量部である。添加量が1重量部未満となると、塗膜の機械的強度が低下する。一方、添加量が300重量部を超えると、硬化性組成物の保存安定性が低下する。

(3) 硬化触媒

硬化触媒としては、硬化性化合物の反応を促進するものであれば、好適に使用することができる。より具体的には、脂肪族スルホン酸、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸塩、芳香族スルホン酸、芳香族スルホン酸塩、芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸塩、金属塩、リン酸エステル等の一種
5 単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

これらのうち、メチル化メラミン化合物等の硬化性化合物の硬化速度をより向上させることができる点から、芳香族スルホン酸が最も好ましい。

硬化触媒の添加量は、被覆酸化チタン粒子100重量部に対して、0.1～30重量部、好ましくは0.5～30重量部、より好ましくは0.5～20重量部
10 である。添加量が0.1重量部未満となると、硬化触媒の添加効果が発現しない。一方、添加量が30重量部を超えると、硬化性組成物の保存安定性が低下する。

(4) 水酸基含有化合物

本発明の硬化性組成物中には、水酸基含有化合物を添加することが望ましい。

水酸基含有化合物としては、分子内に水酸基を有する重合体であれば、好適に使用することができる。より具体的には、ポリビニルアセタール樹脂（ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂）、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ
15 アクリル系樹脂、ポリフェノール系樹脂、フェノキシ樹脂等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

これらのうち、基材層に対する密着性や機械的特性に優れ、被覆酸化チタン粒子の均一分散が比較的容易な点から、ポリビニルブチラール樹脂（変性ポリビニルブチラール樹脂を含む。）が最も好ましい。また、ポリビニルブチラール樹脂のうちでも、平均重合度が1,000以下であり、一分子中のポリビニルアルコール単位が18重量%以上であり、かつ、ガラス転移点が70℃以上の物性を
20 有するものがより好ましい。

水酸基含有化合物の添加量は、被覆酸化チタン粒子100重量部に対して、1～150重量部が好ましい。1重量部以上であれば、基材層に対する密着性や機械的特性が改善される。一方、添加量が150重量部以下であれば、相対的に十分な被覆酸化チタン粒子量を確保することができ、硬化後における硬化膜の充分
30 な屈折率特性が得られる。

水酸基含有化合物の添加量は、1～50重量部がより好ましく、1～30重量部がさらに好ましい。

(5) 有機溶媒

- 硬化性組成物中には、有機溶媒を添加することが好ましい。有機溶媒を添加することにより、薄膜の硬化膜を均一に形成することができる。このような有機溶媒としては、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、イソプロパノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、*n*-ブタノール等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。好適な溶媒は、硬化性組成物の塗布方法に応じて異なる。ディップ法やキャスト法を用いる場合には、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、イソプロパノール等の一種単独又は二種以上の組み合わせが良好な塗布性を与えるため好ましい。一方、スピ
- ンコート法を用いる場合には、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、*n*-ブタノールが、良好な塗布性を与えるため好ましい。
- 有機溶媒の添加量は特に制限されないが、被覆酸化チタン粒子100重量部に対し、100～10,000重量部とするのが好ましい。添加量が100重量部未滿となると、硬化性組成物の粘度調整が困難となる場合がある。一方、添加量が20,000重量部を超えると、硬化性組成物の保存安定性が低下したり、また、粘度が低下し過ぎて、取り扱いが困難となる場合がある。
- 有機溶媒の添加量は、300～10,000重量部がより好ましく、500～5,000重量部さらに好ましい。

(6) 添加剤

- 硬化性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、ラジカル性光重合開始剤、光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、無機充填剤、顔料、染料等の添加剤をさらに含有させることができる。

(7) 屈折率

- 本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜（高屈折率膜）の屈折率（Na-D線の屈折率、測定温度25℃）は、1.60以上である。屈折率が1.6

0未満となると、低屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果が著しく低下する。屈折率は、より好ましくは1.60～2.20であり、さらに好ましくは1.65～2.20である。尚、屈折率が2.20を超えると、使用可能な材料の種類が過度に制限される場合がある。

- 5 また、高屈折率膜を複数層設ける場合には、そのうちの少なくとも一層が上述した範囲内の屈折率を有していれば良い。従って、その他の高屈折率膜は1.60未満の屈折率を有していても良い。

[第2の実施形態]

- 10 本発明の第2の実施形態は、図1に示すように、基材層上12に、硬化性組成物から得られた高屈折率膜10と、低屈折率材料から得られた低屈折率膜14とを順次に含む反射防止用積層体16である。この反射防止用積層体16では、ハードコート層を設けておらず、高屈折率膜10がハードコート層の機能を担保しているため、反射防止用積層体16の構成がシンプルとなり、また、反射防止用積層体16を精度良く形成することができる。以下、第2の実施形態について具
- 15 体的に説明する。

(1) 高屈折率材料

第2の実施形態に使用する硬化性組成物及び高屈折率膜の屈折率の値等は、第1の実施形態の内容と同様であるため、ここでの具体的な説明は省略する。

(2) 低屈折率材料

- 20 低屈折率膜を形成するための低屈折率材料は、好ましくは、(A)水酸基を有する含フッ素重合体100重量部と、(B)水酸基と反応し得る官能基を有する硬化性化合物1～70重量部と、(C)硬化触媒0.1～15重量部と、(D)有機溶媒500～10,000重量部とから構成される。

- 25 水酸基を有する含フッ素重合体(A)としては、分子内に水酸基を有する含フッ素重合体であれば、好適に使用することができる。より具体的には、フッ素原子を含有する単量体(a成分)と、水酸基を含有する単量体(b成分)とを共重合して得ることができる。また、必要に応じて、a成分及びb成分以外のエチレン性不飽和単量体(c成分)を添加することが好ましい。

- 30 a成分であるフッ素原子を含有する単量体としては、好ましくはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオ

ロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、（フルオロアルキル）ビニルエーテル、（フルオロアルコキシアルキル）ビニルエーテル、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、パーフルオロ（アルコキシビニルエーテル）、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

a成分の配合量は、特に制限されないが、例えば、10～99モル%が好ましく、15～97モル%がより好ましい。

また、b成分である水酸基を含有する単量体としては、好ましくはヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、アリルアルコール、ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステル等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

b成分の配合量は特に制限されないが、例えば、1～20モル%が好ましく、3～15モル%がより好ましい。

水酸基を有する含フッ素重合体（A）の粘度は、低屈折率膜の機械的強度や塗布性を考慮して定めることが好ましいが、例えば、固有粘度（N，N-ジメチルアセトアミド溶媒使用、測定温度25℃）を0.05～2.0dl/gとするのが好ましく、0.1～1.5dl/gとするのがより好ましい。このような範囲とすることにより、低屈折率膜において、優れた機械的強度や塗布性を得ることができる。

また、このような固有粘度にするための重合方法は、特に制限されるものでなく、ラジカル重合開始剤を用いた溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法等を採用することができる。

水酸基と反応し得る官能基を有する硬化性化合物（B）としては、高屈折率材料における硬化性化合物と同様の硬化性化合物が使用可能である。例えば、分子内にメチロール基及びアルコキシ化メチル基又はいずれか一方を2個以上有するメラミン化合物を使用することが好ましい。

また、低屈折率材料における硬化性化合物を、高屈折率材料における硬化性化

合物と同種とすることが好ましい。即ち、高屈折率膜と低屈折率膜とが、それぞれ同種の硬化性化合物により硬化してなるものであることが好ましい。このようにすると、高屈折率膜と低屈折率膜との相性がより良好となり、より優れた反射防止性や密着性を得ることができる。

- 5 同種の硬化性化合物としては、上述したメラミン化合物が挙げられ、より具体的には、ヒドロキシアルキル化アミノ基含有メラミン化合物やアルコキシアルキル化アミノ基含有メラミン化合物等が挙げられる。

硬化触媒（C）及び有機溶媒（D）の種類や添加量は、高屈折率材料における内容と同様であるため、これらについての説明は省略する。

- 10 低屈折率膜における屈折率（Na-D線の屈折率、測定温度25℃）は、低い程、高屈折率膜と組み合わせた場合に優れた反射防止効果が得られるが、具体的には、1.60未満とするのが好ましい。屈折率が1.60を超えると、高屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果が著しく低下する場合がある。低屈折率膜の屈折率は、より好ましくは1.30～1.60であり、さらに好ましくは1.30～1.50である。尚、屈折率が1.30未満となると、使用可能な材料の種類が過度に制限される場合がある。

また、低屈折率膜を複数設ける場合には、そのうちの少なくとも一層が上述した範囲内の屈折率の値を有していれば良い。従って、その他の低屈折率膜は1.60を超える場合があっても良い。

- 20 また、低屈折率膜を設ける場合、より優れた反射防止効果が得られることから、高屈折率膜との間の屈折率差を0.05以上とするのが好ましい。屈折率差が0.05未満となると、これらの反射防止膜層での相乗効果が得られず、却って反射防止効果が低下する場合がある。屈折率差は、0.1～0.8がより好ましく、0.15～0.7がさらに好ましい。

- 25 次に、高屈折率膜及び低屈折率膜の厚さについて説明する。まず、高屈折率膜の厚さは特に制限されないが、例えば、50～30,000nmが好ましい。高屈折率膜の厚さが50nm未満となると、低屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果や基材層に対する密着性が低下する場合がある。一方、厚さが30,000nmを超えると、光干渉が生じて、逆に反射防止効果が低下する場合がある。
- 30 る。高屈折率膜の厚さは、50～1,000nmがより好ましく、60～500

nmがさらに好ましい。

また、より高い反射防止性を得るために、高屈折率膜を複数層設けて多層構造とする場合には、その合計の厚さを50～3000nmとすれば良い。

尚、高屈折率膜と基材層との間にハードコート層を設ける場合には、高屈折率
5 膜の厚さを50～300nmとすることができる。

また、低屈折率膜の厚さについても特に制限されないが、例えば、50～300nmが好ましい。低屈折率膜の厚さが50nm未満となると、下地としての高屈折率膜に対する密着性が低下する場合がある。一方、厚さが300nmを超えると、光干渉が生じて、反射防止効果が低下する場合がある。低屈折率膜の厚さ
10 は、50～250nmがより好ましく、60～200nmがさらに好ましい。

尚、より高い反射防止性を得るために、低屈折率膜を複数層設けて多層構造とする場合には、その合計の厚さを50～300nmとすれば良い。

次に、高屈折率膜又はハードコート層等を設けるための基材層について説明する。かかる高屈折率膜等を設ける基材層の種類は特に制限されないが、例えば、
15 ガラス、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、トリアセチルアセテート樹脂（TAC）等からなる基材層が挙げられる。また、基材層の形状は特に限定されず、フィルムや板等の平板状、CRT表面等の曲面状やマイクロレンズ等の球面若しくは非球面のレンズ形状等が挙げられる。これらの
20 基材層を含む反射防止用積層体とすることにより、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズやCCD等のマイクロレンズアレイ等の各種光学レンズや、カメラのレンズ部、テレビ（CRT）の画面表示部、又は液晶表示装置におけるカラーフィルター等の広範な反射防止膜の利用分野において、優れた反射防止効果を得ることができる。

高屈折率材料や低屈折率材料からそれぞれ高屈折率膜や低屈折率膜を形成する
25 場合、基材層（適用部材）に対してコーティングすることが好ましい。このようなコーティング方法としては、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、又はインクジェット法等の方法を用いることができる。コーティング方法の適否は、基材層のサイズ、反射防止用積層体を施そうとする対象等に応じて決定される。例えば、大面積の表示装置に反射防止用積層体を施す場合には、
30

ディッピング法を用いると作業性がよい。一方、例えば、マイクロレンズアレイ等に反射防止用積層体を施す場合には、スピコート法が均一な硬化膜が得られやすい点で優れている。

また、高屈折率材料や低屈折率材料を硬化する手段も特に制限されないが、例えば、加熱することが好ましい。その場合、30～200℃で、1～180分間加熱するのが好ましい。このように加熱することにより、基材層や形成される反射防止膜を損傷することなく、より効率的に反射防止性に優れた反射防止用積層体を得ることができる。好ましくは、50～180℃で、2～120分間、より好ましくは、80～150℃で、5～60分間加熱する。

10 尚、高屈折率材料や低屈折率材料の硬化程度は、例えば、硬化性化合物としてメラミン化合物を用いた場合は、メラミン化合物のメチロール基又はアルコキシ化メチル基の量を赤外分光分析したり、又は、ゲル化率を、ソックスレー抽出器を用いて測定することにより、定量的に確認することができる。

〔第3の実施形態〕

15 第3の実施形態は、図2に示すように、基材層12と高屈折率膜20との間にハードコート層18を介在させた、基材層12上に、ハードコート層18と、高屈折率膜20と、低屈折率膜22とを順次を含む反射防止用積層体24である。ハードコート層18を介在させることにより、高屈折率膜20の基材層12に対する密着性をより向上させることができる。また、ハードコート層18の機械的
20 特性により、反射防止用積層体24の耐久性をより向上させることができる。

以下、第3の実施形態の特徴であるハードコート層について説明する。尚、基材層、高屈折率膜、及び低屈折率膜又はこれらの形成方法については、第2の実施形態で説明した内容と同様であるため、ここでの説明は省略する。

ハードコート層は、例えば、SiO₂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂等の材料から構成するのが好ましい。
25

ハードコート層の厚さは特に制限されないが、具体的には、1～50μmが好ましく、5～10μmがより好ましい。厚さが1μm未満となると、反射防止膜の基材層に対する密着性を向上させることができない場合がある。一方、厚さが50μmを超えると、ハードコート層を、均一に形成するのが困難となる
30 場合がある。

[実施例]

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲は、これら実施例の記載に限定されるものではない。

5 製造例 1

[被覆酸化チタン粒子分散液-1の調製]

シリカ被覆された酸化チタン微粉末 3.5 重量部、デンカブチラル# 2000-L (電気化学工業 (株) 製、ポリビニルブチラル樹脂、平均重合度: 約 3000、一分子中のポリビニルアルコール単位: 21 重量%以上、ガラス転移点
10 (T_g): 71℃、PVB# 2000L) 0.6 重量部、メチルイソブチルケトン (MIBK) 12 重量部、*t*-ブタノール 8 重量部を加え、ガラスビーズにて 10 時間分散を行い、ガラスビーズを除去して、シリカ被覆酸化チタン粒子分散液-1 を 24 重量部得た。得られた被覆酸化チタン粒子分散液-1 を、アルミ皿上で秤量し、120℃のホットプレート上で 1 時間乾燥して、全固形分濃度
15 を求めたところ、17 重量%であった。また、このシリカ被覆酸化チタン粒子分散液-1 を、磁性ろつばに秤量し、80℃のホットプレート上で 30 分予備乾燥した後、750℃のマッフル炉中で 1 時間焼成を行い、得られた無機残渣量及び全固形分濃度から、全固形分中の無機含量を求めたところ、85 重量%であった。

20 製造例 2

[被覆酸化チタン粒子分散液-2の調製]

シリカ被覆された酸化チタン微粉末 3.5 重量部、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体 (平均重合度: 約 20) 0.6 重量部、MIBK 12 重量部、*t*-ブタノール 8 重量部を加え、ガラスビーズにて 10 時間分散を行い、
25 ガラスビーズを除去して、被覆酸化チタン粒子分散液-2 を 24 重量部得た。この被覆酸化チタン粒子分散液-2 の全固形分濃度及び全固形分中の無機含量を、製造例 1 と同様に測定したところ、それぞれ 17 重量%、85 重量%であった。

製造例 3

[被覆酸化チタン粒子分散液-3の調製]

30 ジルコニア及びアルミナ被覆された酸化チタン微粉末 3.5 重量部、エチレン

オキサイド-プロピレンオキサイド共重合体（平均重合度：約 20）0.6 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 重量部を加え、ガラスビーズにて 10 時間分散を行い、ガラスビーズを除去して、被覆酸化チタン粒子分散液-3 を 24 重量部得た。この被覆酸化チタン粒子分散液-3 の全固形分濃度及び全固形分中の無機含量を、製造例 1 と同様に測定したところ、それぞれ 17 重量%、85 重量%であった。

比較製造例 1

〔ルチル型酸化チタン粒子分散液の調製〕

シリカ被覆された酸化チタン微粉末の代わりに、ルチル型酸化チタン微粉末を用いた以外は、製造例 2 と同様にしてルチル型酸化チタン粒子分散液を調製した。このルチル型酸化チタン粒子分散液の全固形分濃度及び全固形分中の無機含量を、製造例 1 と同様に測定したところ、それぞれ 17 重量%、85 重量%であった。

比較製造例 2

〔アナターゼ型酸化チタン粒子分散液の調製〕

ルチル型酸化チタン微粉末の代わりに、アナターゼ型酸化チタン微粉末を用いた以外は、比較製造例 1 と同様にしてアナターゼ型酸化チタン粒子分散液を調製した。このアナターゼ型酸化チタン粒子分散液の全固形分濃度及び全固形分中の無機含量を、製造例 1 と同様に測定したところ、それぞれ 17 重量%、85 重量%であった。

製造例 4

〔含フッ素重合体の製造〕

内容積 1.5 L の電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを、窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル 500 g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（FPVE）43.2 g、エチルビニルエーテル（EVE）41.2 g、ヒドロキシエチルビニルエーテル（HEVE）21.5 g、ノニオン性反応性乳化剤として「アデカリアソープ NE-30」（旭電化工業（株）製）40.5 g、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンとして「VPS-1001」（和光純薬工業（株）製）6.0 g 及び過酸化ラウロイル 1.25 g を加え、ドライアイス-メタノールで -50℃ まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

次いで、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）97.4 g を加え、昇温を開始

した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は 5.3×10^5 Paを示した。その後、70℃で20時間攪拌下に反応を継続し、圧力が 1.7×10^5 Paに低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出し、オートクレーブを開放して、固形分濃度26.4%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行い220gの含フッ素重合体を得た。

得られたポリマーにつき、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算数平均分子量（ M_n ）が48,000、DSCによるガラス転移温度（ T_g ）が26.8℃、及びアリザリンコンプレクソン法によるフッ素含量が50.3%であることを確認した。

製造例5

〔低屈折率硬化性組成物の調製〕

製造例4で得られた含フッ素重合体100gを、硬化性化合物であるメトキシ化メチルメラミン「サイメル303」（三井サイテック（株）製）30gと共に溶剤のMIBK900g中に溶解し、100℃にて5時間攪拌下で反応させ、反応液を得た。得られた反応液100gと、硬化触媒であるキャタリスト4050（cat4050）（三井サイテック（株）製、芳香族スルホン酸化合物、固形分濃度32重量%）2gとを、MIBK900gに添加して溶解させることにより、低屈折率硬化性組成物を調製した。この硬化性組成物のMIBK溶液を、スピンコーターによりシリコンウェーハー上に、乾燥後の厚みが約0.1μmとなるように塗布し、次いで、オーブンを用いて、120℃、60分の条件で加熱し、低屈折率硬化膜を得た。得られた硬化膜について、エリプソメーターを用いて、25℃での波長589nmにおける屈折率（ n_D^{25} ）を測定したところ、1.41であった。

以下、本発明の硬化性組成物（高屈折率硬化性組成物）の調製例を実施例1～11及び比較例1～4に示す。

実施例1

容器中に、製造例1で調製したシリカ被覆酸化チタン粒子分散液－1：24重量部（シリカ被覆酸化チタン粒子として3.5重量部、PVB#2000Lとし

て0.6重量部)、サイメル303:0.7重量部、cat4050(固形分濃度32重量%):0.16重量部、MIBK:45重量部及びt-ブタノール:30重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であった。

- 5 また、この硬化性組成物の粘度(25℃)は、2mPa・sであった。

実施例2

- 10 容器中に、製造例2で調製したシリカ被覆酸化チタン粒子分散液-2:10重量部(シリカ被覆酸化チタン粒子として1.5重量部)、PVB#2000L:1.6重量部、サイメル303:1.6重量部、cat4050(固形分濃度32重量%):0.32重量部、MIBK:52重量部及びt-ブタノール:35重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度(25℃)は、2mPa・sであった。

実施例3

- 15 PVB#2000Lを添加せず、サイメル303の添加量を3.2重量部とした以外は、実施例2と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度(25℃)は、2mPa・sであった。

実施例4

- 20 容器中に、製造例2で調製したシリカ被覆酸化チタン粒子分散液-2:24重量部(シリカ被覆酸化チタン粒子として3.5重量部)、PVB#2000L:0.35重量部、サイメル303:0.35重量部、cat4050(固形分濃度32重量%):0.16重量部、MIBK:45重量部及びt-ブタノール:30重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度(25℃)は、2mPa・sであった。

実施例5

- 30 PVB#2000Lを添加せず、サイメル303の添加量を0.7重量部とした以外は、実施例4と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であっ

た。また、この硬化性組成物の粘度（25℃）は、2mPa・sであった。

実施例 6

5 容器中に、製造例 2 で調製したシリカ被覆酸化チタン粒子分散液－2：36 重量部（シリカ被覆酸化チタン粒子として 5.2 重量部）、PVB#2000L：0.1 重量部、サイメル 303：0.1 重量部、cat 4050（固形分濃度 32 重量%）：0.032 重量部、MIBK：39 重量部及び t-ブタノール：26 重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度（25℃）は、2mPa・sであった。

10 実施例 7

PVB#2000L を添加せず、サイメル 303 の添加量を 0.2 重量部とした以外は、実施例 6 と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度（25℃）は、2mPa・sであった。

15 実施例 8

20 容器中に、製造例 3 で調製した被覆酸化チタン粒子分散液－3：40 重量部（ジルコニア及びアルミナ被覆された酸化チタンとして 5.7 重量部、エチレンオキシド－プロピレンオキシドとして 0.99 重量部）、サイメル 303：1.15 重量部、cat 4050（固形分濃度 32 重量%）：0.26 重量部、乳酸エチル 59 重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、8 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度（25℃）は、2mPa・sであった。

実施例 9

25 希釈溶剤として乳酸エチルに代えてプロピレングリコールモノメチルエーテル 59 重量部を用いた以外は実施例 9 と同様にして硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、8 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度（25℃）は、2mPa・sであった。

実施例 10

30 容器中に、製造例 3 で調製したジルコニア及びアルミナ被覆された酸化チタン

- 粒子分散液-3 : 40重量部 (ジルコニア及びアルミナ被覆された酸化チタンとして5.7重量部、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドとして0.99重量部)、サイメル303 : 1.15重量部、cat 4050 (固形分濃度32重量%) : 0.26重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート59重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、8重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

実施例 11

- 希釈溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに代えてメチルイソブチルケトン59重量部を用いた以外は実施例10と同様にして硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、8重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

比較例 1

- 比較製造例1で調製したルチル型酸化チタン粒子分散液を用いた以外は、実施例4と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

比較例 2

- PVB # 2000Lを添加せず、サイメル303の添加量を0.7重量部とした以外は、比較例1と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

比較例 3

- 比較製造例2で調製したアナターゼ型酸化チタン粒子分散液を用いた以外は、実施例4と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

比較例 4

- PVB # 2000Lを添加せず、サイメル303の添加量を0.7重量部とし

た以外は、比較例 3 と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度（25℃）は、2 mPa・s であった。

実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 4 の硬化性組成物の組成、全固形分濃度及び粘度を、それぞれ表 1 及び表 2 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
被覆酸化チタン粒子分散 液-1 (粒子固形分)	24 (3.5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
被覆酸化チタン粒子分散 液-2 (粒子固形分)	0	10 (1.5)	10 (1.5)	24 (3.5)	24 (3.5)	36 (5.2)	36 (5.2)	0	0	0	0
被覆酸化チタン粒子分散 液-3 (粒子固形分)	0	0	0	0	0	0	0	40 (5.7)	40 (5.7)	40 (5.7)	40 (5.7)
PVB#2000L (粒子分散液中の含量)	(0.6)	1.6	0	0.35	0	0	0.1	0	0	0	0
サイメル303	0.7	1.6	3.2	0.35	0.7	0.2	0.1	1.15	1.15	1.15	1.15
cat4050	0.16	0.32	0.32	0.16	0.16	0.032	0.032	0.26	0.26	0.26	0.26
乳酸エチル	0	0	0	0	0	0	0	59	0	0	0
プロピレングリコール	0	0	0	0	0	0	0	0	59	0	0
モノメチルエーテル											
プロピレングリコール											
モノメチルエーテルア セテート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	59	0
メチルイソブチルケト ン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	59
MIBK	45	52	52	45	45	39	39	0	0	0	0
t-ブタノール	30	35	35	30	30	26	26	0	0	0	0
全固形分濃度 (重量%)	5	5	5	5	5	5	5	8	8	8	8
特性 粘度 (mPa・s)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

組成

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組成				
ルチル型酸化チタン粒子分散液 (粒子固形分)	24 (3.5)	24 (3.5)	0	0
アナターゼ型酸化チタン粒子分散液 (粒子固形分)	0	0	24 (3.5)	24 (3.5)
PVB#2000L	0.35	0	0.35	0
サイメル303	0.35	0.7	0.35	0.7
cat4050	0.16	0.16	0.16	0.16
MIBK	45	45	45	45
t-ブタノール	30	30	30	30
全固形分濃度 (重量%)	5	5	5	5
特性				
粘度 (mPa・s)	2	2	2	2

以下、本発明の硬化膜（高屈折率硬化膜）の製造例を、実施例 12～22 及び比較例 5～8 に示す。

実施例 12～22

[硬化膜の評価]

5 (1) 評価用硬化膜の調製

(1-1) 屈折率の評価用硬化膜

屈折率の評価用硬化膜は、各硬化性組成物に用いた有機溶媒に適した方法で硬化性組成物を塗布して調製した。

- すなわち、実施例 1～7 の硬化性組成物については、表 1 に示した各実施例で
- 10 調製した硬化性組成物を、ワイヤーバーコーター（#3）を用いて、シリコンウェーハー上に、乾燥後の厚みが約 $0.1\ \mu\text{m}$ となるように塗布し（表 3 及び表 4 において、「バーコート」法という。）、次いで、オープンを用いて、 120°C 、10 分の条件で加熱し、高屈折率硬化膜を得た。

- 実施例 8～11 の硬化性組成物については、スピンコーター（ミカサ（株）製
- 15 1H-360S 型）を用いて塗布した。スピンコーターの回転条件は、 $300\ \text{rpm}$ で 5 秒回転させた後にさらに $2000\ \text{rpm}$ で 20 秒回転とした。シリコンウェーハー上に、乾燥後の厚みが約 $0.1\ \mu\text{m}$ となるようにスピンコートし（表 3 において、「スピンコート」法という。）、次いで、オープンを用いて、 120°C 、10 分の条件で加熱し、高屈折率硬化膜を得た。

- 20 得られた高屈折率硬化膜の屈折率を、以下の条件で測定した。結果を表 3 に示す。

(1-2) 濁度、密着性、耐光性、塗布性の評価用硬化膜

濁度、密着性、耐光性及び塗布性の評価用硬化膜は、各硬化性組成物に用いた有機溶媒に適した方法で硬化性組成物を塗布して調製した。

- 25 すなわち、実施例 1～7 の硬化性組成物については、表 1 に示した各実施例で調製した硬化性組成物を、ワイヤーバーコーター（#3）を用いて、乾燥後の厚みが約 $0.1\ \mu\text{m}$ となるように、片面易接着ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム A4100（東洋紡績（株）製、膜厚 $188\ \mu\text{m}$ ）の易接着処理面、又は未処理面に塗工し、オープン中、 120°C で 10 分間乾燥し、高屈折
- 30 率硬化膜を得た。

実施例 8 ～ 11 の硬化性組成物については、(1-1)と同様にして高屈折率硬化膜を得た。

得られた高屈折率硬化膜の濁度、密着性、耐光性、塗布性を、以下の基準で評価した。結果を表 3 に示す。

5 (2) 評価方法

(2-1) 屈折率

得られた各硬化膜について、エリプソメーターを用いて、25℃での波長 589 nm における屈折率 (n_D^{25}) を測定した。

(2-2) 濁度

- 10 得られた硬化膜の濁度 (Haze 値) を、Haze 計を用いて測定し、以下の基準で評価した。

○: Haze 値が 2 % 以下である。

△: Haze 値が 3 % 以下である。

×: Haze 値が 5 % 以上である。

15 (2-3) 密着性

得られた硬化膜について、JIS K 5400 に準拠した基盤目試験を行い、以下の基準で評価した。

○: 100 個の基盤目において、剥離が観察されなかった。

△: 100 個の基盤目において、1 ～ 3 個の基盤目の剥離が観察された。

- 20 ×: 100 個の基盤目において、4 個以上の基盤目の剥離が観察された。

(2-4) 耐光性

- 得られた硬化膜の反射率を、分光反射率測定装置 (大型試料室積分球付属装置 150-09090 を組み込んだ自記分光光度計 U-3410、日立製作所 (株) 製) で測定して評価した。具体的には、アルミの蒸着膜における反射率を基準 (100 %) として、各波長における硬化膜の反射率を測定し、さらに硬化膜に対して、QUV 促進耐候試験機 (Q-Panel 社製) を用いて、150 時間紫外線を照射した後、同様に反射率を測定して、以下の基準で評価した。

○: 耐光性試験前後で、反射率曲線の最低反射率の波長シフトが、-50 nm 以下、又は最高反射率値の減少が 1 % 以下である。

- 30 ×: 耐光性試験前後で、反射率曲線の最低反射率の波長シフトが、-100 nm

m以下、又は最高反射率値の減少が2 %以下である。

(2-5) 塗布性

塗布性は、硬化膜の外観により、以下の基準で評価した。

○：硬化膜の外観が透明であり、色むらがほとんどない。

5 ×：硬化膜の外観が不透明であるか、又は色むらがある。

表 3

	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 1 9	実施例 2 0	実施例 2 1	実施例 2 2
高屈折率硬化性 組成物	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
塗布方法	ハ・J-ト	ハ・J-ト	ハ・J-ト	ハ・J-ト	ハ・J-ト	ハ・J-ト	ハ・J-ト	ハ・J-ト	ハ・J-ト	ハ・J-ト	ハ・J-ト
膜厚 (μm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
屈折率	1.87	1.70	1.72	1.87	1.90	1.95	1.92	1.89			
濁度	○	○	○	○	○	△	△				
密着性	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○
耐光性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗布性	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	×

なお、実施例 19 で用いたジルコニア及びアルミナ被覆された酸化チタン微粉末（被覆酸化チタン粒子分散液－3）に代えて、製造例 2 のシリカ被覆酸化チタン微粉末（被覆酸化チタン粒子分散液－2）を用いて硬化性組成物を製造し、当該硬化性組成物を用いて実施例 19 と同様にして硬化膜を作製したところ、
5 ジルコニア及びアルミナ被覆された酸化チタン微粉末を用いた実施例 19 では、硬化膜の屈折率は 1.89 であるのに対して、シリカ被覆酸化チタン微粉末を用いた場合では、1.85 であった。

比較例 5～8

比較例 1～4 で調製した高屈折率硬化性組成物をそれぞれ用いた以外は、
10 例 12 と同様にして硬化膜を得た。評価結果を表 4 に示す。

表 4

高屈折率硬化性組成物		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
塗布方法		ハ'-ゴ-ト	ハ'-ゴ-ト	ハ'-ゴ-ト	ハ'-ゴ-ト
硬化膜評価	膜厚 (μm)	0.1	0.1	0.1	0.1
	屈折率	1.95	1.98	1.90	1.93
	濁度	○	○	○	○
	密着性	○	○	○	○
	耐光性	×	×	×	×
塗布性		×	×	×	×

以下、本発明の反射防止用積層体の製造例を、実施例 23～33 及び比較例 9～12 に示す。

実施例 23

- 実施例 12 において、前記 (1-2) の方法により得た高屈折率硬化膜上に、
- 5 製造例 5 で調製した低屈折率硬化性組成物を、ワイヤーバーコート (#3) を用いて塗工し、120℃で1時間、熱硬化させることにより低屈折率硬化膜を形成した。この低屈折率硬化膜の膜厚を、反射率測定により概算したところ、約0.1 μmであった。このようにして高屈折率硬化膜 (約0.1 μm) と低屈折率硬化膜 (約0.1 μm) からなる反射防止用積層体を得た。さらに、この反射
- 10 防止用積層体の反射防止性、濁度、密着性及び耐光性を、以下の基準で評価した。結果を表5に示す。

(1) 反射防止性

- 得られた反射防止用積層体の反射防止性を、分光反射率測定装置 (大型試料室積分球付属装置 150-09090 を組み込んだ自記分光光度計 U-3410、
- 15 日立製作所 (株) 製) により、波長 340～700 nm の範囲で反射率を測定して評価した。具体的には、アルミの蒸着膜における反射率を基準 (100%) として、各波長における反射防止用積層体 (反射防止膜) の反射率を測定し、そのうち波長 550 nm における光の反射率から、反射防止性を、以下の基準で評価した。

- 20 ○: 反射率が 0.5% 以下である。

△: 反射率が 1% 以下である。

×: 反射率が 2% 以下である。

(2) 濁度

実施例 12～22、比較例 5～8 と同様にして評価した。

- 25 (3) 密着性

実施例 12～22、比較例 5～8 と同様にして評価した。

(4) 耐光性

実施例 12～22、比較例 5～8 と同様にして反射率測定を行い、以下の基準で評価した。

- 30 ○: 耐光性試験前後で、反射率曲線の最低反射率の波長シフトが、-50 nm

以下、又は最低反射率値の増加が0.5%以下である。

×：耐光性試験前後で、反射率曲線の最低反射率の波長シフトが、-100nm以下、又は最低反射率値の増加が1%以下である。

実施例24～33

- 5 実施例12～22で得た高屈折率硬化膜をそれぞれ用いた以外は、実施例23と同様にして反射防止用積層体を得た。評価結果を表5に示す。

表 5

[illegible]

比較例 9 ～ 12

比較例 5 ～ 8 で得た高屈折率硬化膜をそれぞれ用いた以外は、実施例 23 と同様にして反射防止用積層体を得た。評価結果を表 6 に示す。

表 6

	比較例 9	比較例 1 0	比較例 1 1	比較例 1 2
高屈折率硬化膜	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
低屈折率硬化性組成物	製造例 5	製造例 5	製造例 5	製造例 5
反射防止用積層体評価	低屈折率硬化膜の屈折率	1.41	1.41	1.41
	低屈折率硬化膜の膜厚 (μm)	0.1	0.1	0.1
	反射防止性	○	○	○
	濁度	○	○	○
	密着性	○	○	○
耐光性	×	×	×	×

産業上の利用可能性

本発明の硬化性組成物、硬化物及び反射防止用積層体は、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズやCCD等のマイクロレンズアレイ等の各種光学レンズや、カメラのレンズ部、テレビ（CRT）の画面表示部、又は液晶表示装置における

- 5 カラーフィルター等の広範な反射防止膜に、有用に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. (1) ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アンチモン及び亜鉛からなる群から選択される一以上の金属元素の酸化物で被覆された酸化チタン粒子100重量部と、
5 (2) 硬化性化合物1～300重量部と、
(3) 硬化触媒0.1～30重量部と
を含有する硬化性組成物。
- 10 2. さらに、水酸基含有化合物1～150重量部を含有する請求の範囲第1項に記載の硬化性組成物。
3. 前記硬化性化合物が、メラミン化合物である請求の範囲第1項に記載の硬化性組成物。
- 15 4. 有機溶媒をさらに100～10000重量部を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか一に記載の硬化性組成物。
5. 前記有機溶媒が、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びn-ブタノールからなる群から選択される一以上の溶剤を含むものであることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の硬化性組成物。
- 20 6. 請求の範囲第1項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる屈折率が1.60以上の硬化膜。
- 25 7. 基材層と、請求の範囲第6項に記載の硬化膜と、これより低屈折率の硬化膜とを有する反射防止用積層体。
8. 前記低屈折率の硬化膜が、含フッ素重合体を含む組成物の硬化体である請求
30 の範囲第7項に記載の反射防止用積層体。

9. 前記低屈折率の硬化膜が、下記成分を含む組成物の硬化体である請求の範囲第7項に記載の反射防止用積層体。

- (A) 水酸基を有する含フッ素重合体
- 5 (B) 水酸基と反応し得る官能基を有する硬化性化合物
- (C) 硬化触媒

10. 前記基材層の形状が、フィルム状、板状又はレンズ形状であることを特徴とする請求の範囲第7項～第9項のいずれか一に記載の反射防止用積層体。

1 / 1

図 1

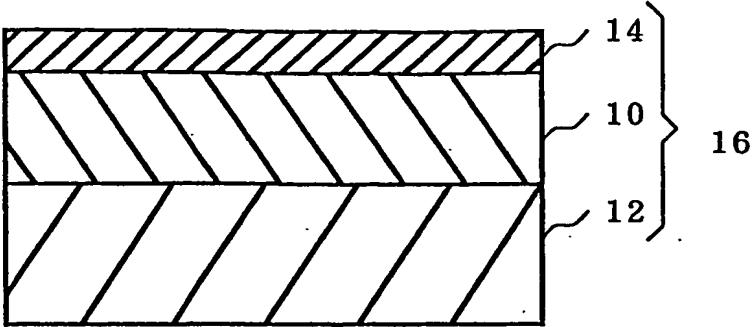
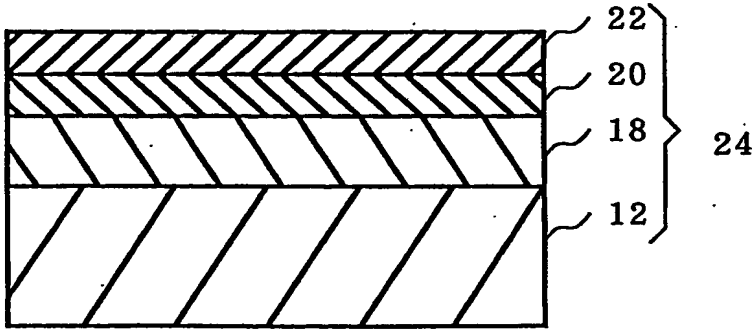


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08K9/02, B32B27/18, G02B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B32B27/18, G02B1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-238683 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 September, 1996 (17.09.96), Claims; examples (Family: none)	1, 2, 4-10 3
X	US 5424354 A (THREE BOND CO., LTD.), 13 June, 1995 (13.06.95), Claims; examples & JP 07-247435 A Claims; examples	1
X	JP 5-9373 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 19 January, 1993 (19.01.93), Claims; examples (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 February, 2004 (03.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-149259 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 25 June, 1991 (25.06.91), Claims; examples (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, C08K9/02, B32B27/18, G02B1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B32B27/18, G02B1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 8-238683 A (信越化学工業株式会社) 1996. 09. 17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10 3
X	US 5424354 A (THREE BOND CO LT D) 1995. 06. 13, 特許請求の範囲、実施例 & JP 07-247435 A, 特許請求の範囲、実施例	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 5 - 9 3 7 3 A (東芝シリコン株式会社) 1 9 9 3 . 0 1 . 1 9 , 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1
X	J P 3 - 1 4 9 2 5 9 A (東芝シリコン株式会社) 1 9 9 1 . 0 6 . 2 5 , 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.